

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 420 852**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 08662**

(54) **Générateur au lithium.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **H 01 M 4/40, 6/16.**

(22) Date de dépôt ..... **24 mars 1978, à 14 h 39 mn.**

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... **B.O.P.I. — «Listes» n. 42 du 19-10-1979.**

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE, Société anonyme, résidant en France.**

(72) Invention de : **Michel Armand, Raymond Brec et Alain Le Mehaute.**

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : **Michel Dalsace.**

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne un générateur au lithium à électrolyte organique liquide.

Un certain nombre d'études ont été développées au cours des dernières années sur l'introduction ou mieux "intercalation" électrochimique du lithium dans des composés minéraux bidimensionnels, citons en particulier les travaux de M.S. Whittingham divulgués dans le brevet américain 4.049.879, ainsi que les études de R. BREC et F. LE MEHAUTE exposées dans le brevet français n° 7704518.

Ces auteurs ont décrit notamment des composés tels que  $TiS_2$  et  $NiPS_3$  montés à l'état chargé dans un générateur ainsi que des composés du type  $Li_x TiS_2$  ou  $Li_x NiPS_3$  mis en oeuvre à l'état déchargé.

Cependant on s'est aperçu que de tels composés, ainsi qu'un certain nombre de composés minéraux ne sont pas directement synthétisables par voie sèche, car à leur température de formation ces composés ne sont pas stables, mais par contre ils se révèlent stables à température ambiante.

Conformément à ces considérations les chercheurs de la "Bell Telephone Labs" ont envisagé notamment de stabiliser le degré d'oxydation 4 du vanadium en élaborant tout d'abord  $LiVS_2$  puis en opérant une oxydation électrochimique en vue d'enlever le lithium.

De tels travaux sont d'ailleurs exposés dans la revue "Mat.Res.Bull. Vol 12 PP.825-850 (1977)" sous la rubrique "Cathodes pour batteries non aqueuses au lithium à base de  $VS_2$ ".

La demanderesse s'est donc efforcée de mettre au point de nouveaux matériaux présentant une capacité élevée et stables même après un nombre élevé de cycles charge/décharge.

L'invention a donc pour objet un générateur électrochimique comportant une électrode positive, une électrode négative en contact avec un électrolyte liquide caractérisé par le fait que ladite électrode positive comporte un composé actif de formule générale  $A_x M_y S_z$  dans laquelle A est un métal alcalin notamment le lithium, le sodium ou le potassium, M est un métal de transition notamment le fer, le cuivre, le plomb ou le nickel, S est du soufre ou du sélénium, x étant compris entre 0 et 2, y étant compris entre 1 et 2 et z étant compris entre 1 et 4.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit donnée à titre d'exemple purement illustratif mais nullement limitatif en référence aux dessins et diagrammes annexés dans lesquels :

La figure 1 représente un générateur du type "bouton" selon l'invention.

Les figures 2 et 3 sont des diagrammes représentant les performances électriques de générateurs selon l'invention.

La demanderesse s'est donc efforcée de développer une nouvelle électrode positive pour générateur à électrode négative de lithium.

5 Dans ce but elle a mis au point la fabrication de composés ternaires notamment du lithium, du fer et du soufre dans lequel le fer présente une valeur comprise entre 2 et 3, un tel composé pouvant par oxydation électrochimique ménagée acquérir un état d'oxydo-réduction supérieur de 1 environ au précédent état et présentant un état stable ou métastable.

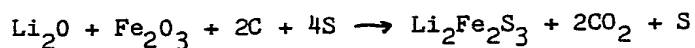
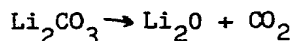
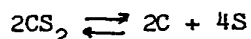
10 Un tel composé est notamment  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$ .

Le mode de préparation est le suivant :

On réalise un mélange intime de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en proportions stoechiométriques. Ce mélange est placé dans une nacelle d'alumine et cette dernière dans un tube de quartz disposé dans un four. On chauffe à une température  
15 de 800°C tout en faisant passer dans le tube un courant d'argon ayant barboté dans du sulfure de carbone  $\text{CS}_2$  et cela durant 6 heures environ.

Il se produit une sulfuration du mélange de  $\text{CO}_3\text{Li}_2$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par le soufre naissant résultant de la décomposition du sulfure de carbone, et cela selon les réactions suivantes :

20



Le composé  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$  peut être déterminé de façon quantitative par une méthode spectrophotométrique d'absorption, et sa présence sous forme d'une  
25 phase unique est révélée par son spectre aux rayons X qui se trouve exposé dans le tableau ci-dessous :

30

|                |       |       |       |       |       |       |        |       |        |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| d (Å)          | 6,210 | 3,370 | 3,120 | 3,010 | 2,952 | 2,669 | 2, 296 | 2,050 | 1, 951 |
| Inten-<br>sité | f     | f     | m     | f     | rf    | m     | m      | F     | f      |
| d (Å)          | 1,899 | 1,773 | 1,741 | 1,627 | 1,520 | 1,339 | 1,114  | 1,062 |        |
| Inten-<br>sité | f     | m     | m     | tf    | tf    | m     | m      | m     |        |

Dans ce tableau f signifie une intensité faible

|    |   |   |   |             |
|----|---|---|---|-------------|
| tf | " | " | " | très faible |
| m  | " | " |   | moyenn      |
| F  | " | " |   | forte.      |

5 En outre, ce spectre permet de déterminer l'absence totale des sulfures  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ . Autrement dit,  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$  correspond bien à une phase unique spécifique.

On notera en outre que si les conditions opératoires varient, notamment la température, il est possible d'obtenir des composés différents de formule  
10 générale  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_z$

avec  $3 < z < 4$

Par exemple pour une température de  $650^\circ$  on obtient le composé  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_{3,5}$ . La température peut généralement varier entre  $200$  et  $1000^\circ\text{C}$ . De tels composés, ainsi que l'a constaté la demanderesse, ne sont pas réductibles à l'état  
15 chargé en  $\text{FeS}$  ou  $\text{FeS}_2$ , corps déjà utilisés dans des générateurs.

De façon générale on peut fabriquer selon un mode similaire à celui décrit ci-dessus les composés dont on a vu que la formule générale était la suivante :



20 Ces composés précédemment décrits peuvent donc être mis en oeuvre dans des générateurs à électrode négative alcaline, comme il va être décrit dans ce qui suit.

#### L'électrode positive

Elle comporte donc ledit composé  $\text{Ax My Sz}$  et en particulier  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_z$ .  
25 En outre, elle peut comporter d'autres matériaux nécessaires pour assurer une bonne conductivité électronique ou un bon contact avec le collecteur, à savoir du carbone, du graphite, du cuivre, du nickel, du fer ou un élément de transition.

#### L'électrode négative

30 Elle comporte donc un métal alcalin A tel que défini dans ce qui précède, à savoir le lithium, le sodium, le potassium.

Le collecteur devra être confectionné en un matériau à faible corrosion au potentiel de cette électrode.

A titre d'exemple on pourra utiliser un élément des colonnes IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII de la classification périodique, ainsi que du cuivre,  
35 de l'argent, du zinc, de l'aluminium ou un quelconque de leurs alliages. En outre les carbures, nitrures ou borures de ces composés peuvent être utilisés.

### L'électrolyte

Il comporte un solvant organique stable vis-à-vis de l'électrode positive et de l'électrode négative, dans lequel se trouve en solution un sel d'un métal alcalin A.

- 5 Plus précisément, ledit solvant peut être choisi parmi le carbonate de propylène, le dioxolanne, le diméthoxyethane, le nitrométhane, le tétrahydrofuranne, généralement, les esters cycliques.

- Ledit sel alcalin peut être choisi parmi les perchlorates, les hexafluoroborates, les hexafluoroarséniates, les nitrates, les sulfates, les  
10 méthylchlorosulfonates.

On va donner maintenant en référence à la figure 1 un mode de réalisation pratique d'un générateur électrochimique selon l'invention, du type "bouton".

- Sur la figure 1, on a représenté en 1 la masse active positive, en 2  
15 la masse active négative, et en 3 un séparateur poreux imprégné d'électrolyte. Les références 4 et 5 désignent respectivement les collecteurs positifs et négatif en forme de coupelles.

- La masse active positive 1 en l'occurrence  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$  est comprimée sous une force de 800 kgs dans la coupelle 4 et cela en atmosphère d'azote  
20 sec.

- La masse active négative 2 en l'occurrence du lithium est comprimée sous argon dans la coupelle 5. Le séparateur 3 est du type cellulosique et il est imprégné d'électrolyte formé de carbonate de propylène 1M dans lequel on a dissous du perchlorate de lithium. Après sertissage, le générateur  
25 ainsi constitué est chargé durant 80 heures sous  $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Le poids de matière active étant de 66 mg, sa capacité est de l'ordre de 8mAh.

- La figure 2 qui représente la force électromotrice E en volts en fonction de la capacité déchargée Q en équivalents gramme illustre selon les courbes A,  
30 B et C des cycles charge-décharge du générateur ci-dessus et cela sous diverses intensités, à savoir  $100\mu\text{A}$  pour le cycle A,  $780\mu\text{A}$  pour le cycle B et  $100\mu\text{A}$  pour le cycle C.

- Selon un autre exemple de réalisation, la masse positive 1 est constituée de  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_{3,64}$  et la masse négative 2 de lithium, l'électrolyte étant  
35 le même que précédemment. La charge est réalisée sous  $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

La figure 3 qui représente les mêmes paramètres que la figure 2 donne les courbes de charge et de décharge de  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_{3,64}$  (courbes D et F respectivement) et de  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$  (courbes E et G respectivement).

Selon encore un autre exemple de réalisation, la masse active positive 1

comporte 66 % de  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$  (ou de  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_{3,64}$ ) et 33 % de noir d'acétylène, l'électrode négative étant en lithium.

5 Contrairement aux précédents exemples, la masse positive 1 n'est pas comprimée sous pression dans la coupelle 4, mais simplement tassée. Dans ce cas, on constate une polarisation moindre que dans les cas précédents, la tension de décharge se stabilisant à 2 volts sous  $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Des résultats analogues sont obtenus en formant un latex de la masse active positive par adjonction d'un liant tel que le polytétrafluorethylène.

10 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

## REVENDICATIONS

- 1/ Générateur électrochimique comportant une électrode positive, une électrode négative en contact avec un électrolyte liquide caractérisé par le fait que ladite électrode positive comporte un composé actif de formule générale
- 5 Ax My Sz dans laquelle A est un métal alcalin notamment le lithium, le sodium ou le potassium, M est un métal de transition notamment le fer, le cuivre, le plomb ou le nickel, S est du soufre ou du selenium, x étant compris entre 0 et 2, y étant compris entre 1 et 2, et z étant compris entre 1 et 4.
- 2/ Générateur selon la revendication 1 caractérisé par le fait que ledit
- 10 composé actif est  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_z$ , z étant compris entre 3 et 4.
- 3/ Générateur selon la revendication 2 caractérisé par le fait que ledit composé actif est  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$ .
- 4/ Générateur selon l'une des revendications précédentes caractérisé par le fait que ladite électrode positive comporte en outre un corps choisi
- 15 parmi le carbone, le graphite, le cuivre, le nickel, le fer et tout élément de transition de la classification périodique.
- 5/ Générateur selon la revendication 1 caractérisé par le fait que ladite électrode négative comporte un desdits métaux A.
- 6/ Générateur selon la revendication 5 caractérisé par le fait que ledit
- 20 métal A est le lithium.
- 7/ Générateur selon la revendication 1 caractérisé par le fait que ledit électrolyte comprend un solvant organique dans lequel est dissous un sel dudit métal alcalin A.
- 8/ Générateur selon la revendication 7 caractérisé par le fait que ledit
- 25 solvant organique est choisi dans le groupe comportant le carbonate de propylène, le dioxolanne, le diméthoxyethane, le nitromethane, le tetrahydrofurane, et les esters cycliques.
- 9/ Générateur selon la revendication 7 caractérisé par le fait que ledit sel est choisi dans le groupe comportant les perchlorates, les hexafluoroborates,
- 30 les hexafluoroarsénates, les nitrates, les sulfates, <sup>les</sup> methylchlorosulfonates.
- 10/ Générateur selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le composé actif positif est préparé successivement en mélangeant un carbonate du métal A et un oxyde du métal M, en chauffant ce mélange à une température comprise entre 200 et 1000°C sous courant d'un gaz neutre, de préférence de l'argon
- 35 renfermant un composé du carbone avec ledit élément S.

FIG.1

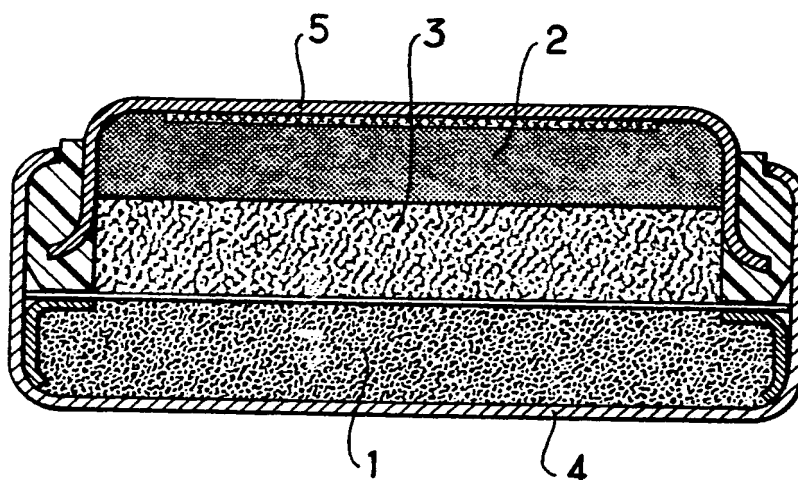




FIG. 2

